

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

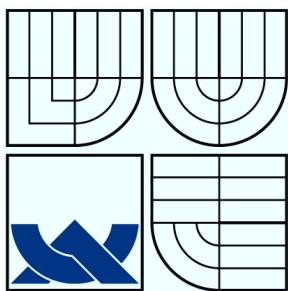
ZHODNOCENÍ METOD PRO STANOVENÍ TENZIDŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

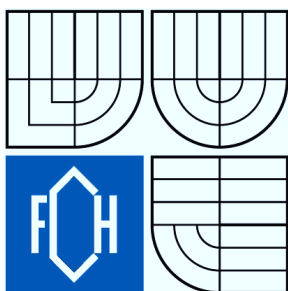
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ALENA SOUKUPOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## ZHODNOCENÍ METOD PRO STANOVENÍ TENZIDŮ

EVALUATION OF METHODS FOR DETERMINATION OF SURFACTANTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

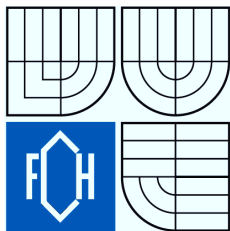
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ALENA SOUKUPOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. RNDr. MILADA VÁVROVÁ, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0322/2008</b>	Akademický rok: <b>2008/2009</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Alena Soukupová</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí bakalářské práce:	<b>prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.</b>	
Konzultanti bakalářské práce:		

### Název bakalářské práce:

Zhodnocení metod pro stanovení tenzidů

### Zadání bakalářské práce:

Na podkladě literárních údajů teoreticky zhodnotit možné metody pro stanovení tenzidů v povrchových a odpadních vodách.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Alena Soukupová  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

V bakalářské práci na téma zhodnocení metod pro stanovení tensidů byl na základě dostupné literatury vypracován seznam možných metod používaných pro stanovení tensidů v povrchových a odpadních vodách. V teoretické části jsou uvedeny definice povrchové a odpadní vody, možné zdroje znečištění a způsoby čištění a dále definice a dělení tensidů. Práce je teoretického charakteru a zpracování bylo provedeno na základě dostupných informací z literárních zdrojů. V závěru je provedeno zhodnocení metod.

## **ABSTRAKT**

This bachelor thesis deals with the evaluation of the methods used for the determination of surfactants. On the base of literature search the review of possible methods applicable for the determination of detergents in the surface waters and wastewaters was set up. The theoretical part presents the definitions of the surface water and wastewater, possible sources of pollution are discussed and methods of water cleaning are listed. The definition and classification of various classes of surfactants is also included.

This work is theoretical; therefore the evaluation was made on the basis of the information obtained from accessible literature. The evaluation of the discussed methods is given in the conclusion.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

tenzidy, metody stanovení, odpadní voda, povrchová voda

## **KEY WORDS**

Surfactants, methods of determination, sewage water, surfare water

SOUKUPOVÁ, A. Zhodnocení metod pro stanovení tenzidů. Brno, 2009. 41 s. Bakalářská práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat prof. RNDr. Miladě Vávrové, CSc. za čas věnovaný konzultacím při vypracování této bakalářské práce, za cenné rady a připomínky.

Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Fakulty chemické Vysokého učení technického za jejich přístup, pomoc a rady poskytnuté při mém vzdělávání.

Také děkuji své rodině za umožnění studia na vysoké škole a za podporu při studiu na Fakultě chemické VUT v Brně.

## OBSAH

1. Úvod .....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Voda .....	9
2.1.1. Povrchová voda .....	9
2.1.1.1. Definice povrchové vody.....	9
2.1.1.2. Dělení povrchových vod.....	9
2.1.1.3. Jakost povrchových vod.....	10
2.1.1.4. Znečištění povrchových vod .....	11
2.1.1.5. Úprava povrchových vod .....	11
2.1.2. Odpadní voda .....	12
2.1.2.1. Definice odpadní vody .....	12
2.1.2.2. Dělení odpadních vod.....	12
2.1.2.3. Jakost odpadních vod.....	12
2.1.2.4. Znečištění odpadních vod.....	13
2.1.2.5. Čištění odpadních vod .....	13
2.2. Tenzidy.....	14
2.2.1. Terminologie .....	14
2.2.1.1. Tenzidy.....	14
2.2.1.2. Detergenty .....	14
2.2.1.3. Saponát .....	14
2.2.2. Vlastnosti tenzidů .....	14
2.2.2.1. Povrchová aktivita.....	15
2.2.2.2. Toxicita .....	15
2.2.2. Původ tenzidů .....	15
2.2.2.1. Biotenzidy.....	15
2.2.2.2. Tenzidy antropogenního původu.....	15
2.2.3. Použití tenzidů.....	16
2.2.4. Dělení tenzidů .....	16
2.2.4.1. Aniontové tenzidy .....	16
2.2.4.2. Kationtové tenzidy .....	17

2.2.4.3. Amfolytické tenszidy .....	18
2.2.4.4. Neiontové tenszidy .....	18
2.2.5. Biodegradabilita tenszidů .....	20
2.2.5.1. Biodegradace aniontových tenszidů .....	21
2.2.5.2. Biodegradace neiontových tenszidů .....	21
2.2.6. Odstraňování tenszidů .....	21
2.2.6.1. Biochemický rozklad .....	21
2.2.6.2. Sorpce tenszidu na aktivovaný kal.....	21
2.2.7. Potřeba stanovení tenszidů.....	22
2.2.7.1. Limitní hodnoty tenszidů ve vodách.....	22
2.3. Metody stanovení tenszidů .....	23
2.3.1. Skupinové metody stanovení .....	23
2.3.2. Titrační metody .....	24
2.3.2.1. Princip titrace.....	24
2.3.2.2. Titrační stanovení neiontových tenszidů .....	24
2.3.2.3. Titrační stanovení aniontových tenszidů .....	25
2.3.3. Fotometrické metody .....	25
2.3.3.1. Princip fotometrie.....	25
2.3.3.2. Fotometrické stanovení neiontových tenszidů .....	26
2.3.3.3. Fotometrické stanovení aniontových tenszidů .....	26
2.3.3.4. Fotometrické stanovení kationtových tenszidů.....	27
2.3.4. Polarografické metody.....	27
2.3.4.1. Princip polarografie.....	27
2.3.4.2. Polarografické stanovení tenszidů .....	27
2.3.5. Elektroforetické metody.....	27
2.3.5.1. Princip elektroforézy .....	28
2.3.5.2. Elektroforetické stanovení tenszidů .....	28
2.3.6. Nespecifické metody .....	28
2.3.7. Chromatografické metody .....	28
2.3.7.1. Princip chromatografie.....	28
2.3.7.2. Plynová chromatografie .....	29
2.3.7.3. Kapalinová chromatografie .....	29

2.3.7.4. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu .....	30
2.3.7.5. Rovinná (planární) chromatografie.....	30
2.4. Jednotlivá stanovení tensidů ve vodách.....	31
2.4.1. Fotometrická stanovení .....	31
2.4.1.1. Stanovení aniontových tensidů methylenovou modří – rozhodčí metoda ..	31
2.4.1.2. Stanovení aniontových tensidů alternativní metodou k metodě stanovení methylenovou modří .....	32
2.4.1.3. Stanovení kationtových tensidů s bromfenolovou modří .....	33
2.4.1.4. Stanovení kationtových tensidů s disulfínovou modří .....	33
2.4.1.5. Stanovení neiontových tensidů s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným .....	34
2.4.2. Odměrná stanovení.....	35
2.4.2.1. Odměrné stanovení aniontových tensidů dvoufázovou titrací .....	35
2.4.1.6. Stanovení neiontových tensidů s tetrajodobismutitanem draselným (Dragendorffovým činidlem).....	35
3. Závěr.....	37
4. Seznam použité literatury .....	38
5. Seznam použitých zkratk .....	41



## 1. ÚVOD

V souvislosti s existencí vody na zemském povrchu získala Země označení „Modrá planeta“. Je to proto, že pokud bychom se na planetu Zemi podívali z vesmíru, uviděli bychom velké modré plochy. Jsou to plochy moří, oceánů, řek a jezer, které pokrývají téměř dvě třetiny zemského povrchu.

Právě díky vodě byl umožněn vznik života na Zemi. Drobné organismy našly útočiště před nepříznivými podmínkami atmosféry ve vodním prostředí již před více jak čtyřmi miliardami let a díky přetváření plynů během fotosyntetických procesů prvních mikroorganismů byl umožněn vznik atmosférické vrstvy, kterou dnes známe, a která nás chrání před kosmickým zářením a udržuje vhodné podmínky pro život na zemi.

Stav vody na Zemi je téměř konstantní, a dochází k jejímu neustálému koloběhu. Voda se na zemském povrchu vyskytuje ve třech skupenstvích: v kapalném (ve formě povrchové vody a vod podzemních), v pevném stavu (ledovce) a ve stavu plynném (jako vodní pára v atmosféře).

Veškerá lidská činnost je pevně spjata s potřebou vody. Tento fakt s sebou nese potřebu kontrolovat a měnit rozložení povrchové vody na Zemi. Někdy jsou to jen drobné zásahy do krajiny, jako například vytvoření slepých ramen řek nebo hloubení studní a umělých nádrží. Často jde však o značné zásahy do přirozeného prostředí a to vytvářením přehrad, systémů kanálů pro závlahy nebo odvodňování rozsáhlých oblastí. Takovéto zásahy člověka do přírody nejsou vždy příznivé. Regulace řek může vést k tomu, že při větším srážkovém úhrnu dojde k rozvodnění takto upravených koryt.

Vliv společnosti na okolní přírodu se neustále zvyšuje. Dochází k přetváření rázu přírody a k jejímu znečišťování. Znečištění se dotýká všech oblastí krajiny včetně hydrosféry. Svým působením měníme složení a kvalitu vod, a to především vody sladké, které jsou pro život nejdůležitější. Zdrojem znečištění je především vypouštění odpadních vod z průmyslu a domácností do vod povrchových.

Proto se v současné době věnuje stále více pozornosti oblasti ochrany životního prostředí. Potřeba kvalitní, lehce upravitelné vody je v současnosti stále aktuální a neustále se zdokonaluje technologie úpravy vody na vodu pitnou i čištění odpadních vod, které jsou do přírody vypouštěny. Důraz se klade především na oblast průmyslu a používání lehce odbouratelných a málo toxických látek, které by nebyly hrozbou pro životní prostředí. V současnosti existuje řada zákonů, které se touto problematikou zabývají.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Voda

Voda je jednoduchá sloučenina vodíku a kyslíku. Za normální teploty a tlaku je to bezbarvá, čirá kapalina bez zápachu, v silnější vrstvě namodralá. V přírodě se vyskytuje ve třech skupenstvích: v pevném (led), kapalném (voda) a plynném (vodní pára).

Vody lze rozlišovat podle původu, výskytu a použití. Podle původu se vody dělí na přírodní a odpadní, které se dále dělí na vody splaškové (splašky) a průmyslové. Přírodní vody se dělí podle výskytu a to na vody atmosférické, povrchové a podzemní. V legislativě se rozlišují ještě vody zvláštní, kam se řadí léčivé prameny, stolní minerální vody a vody důlní. Podle využití se vody dělí na vodu pitnou, užitkovou, provozní a odpadní. V závislosti na použití a požadavcích na jakost se rozeznávají vody pro závlahu, pro rybářství, stavebnictví, voda chladicí, napájecí a pro parní kotle a podobně [33].

#### 2.1.1. Povrchová voda

Povrchové vody představují z hlediska množství hlavní část vodních zdrojů v České republice. Podíl povrchové vody na zásobování obyvatelstva, průmyslu a zemědělství se neustále zvyšuje. Využití povrchových vod k daným účelům je limitováno jejich jakostí [6].

##### 2.1.1.1. Definice povrchové vody

Povrchové vody jsou všechny vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu [1].

Podle zákona o vodách 254/2001 Sb. se povrchovými vodami rozumí vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu, tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo nadzemních vedeních [5].

##### 2.1.1.2. Dělení povrchových vod

Povrchové vody se dělí na vody kontinentální, braktické a vody mořské.

- *Kontinentální* povrchové vody lze obecně rozdělit na vody tekoucí (řeky, potoky) a jednak stojaté (jezera, rybníky, nádrže).
- *Braktické* vody jsou vody při ústí řek do moře, kde dochází k míšení říční vody s vodou mořskou.
- *Mořské* vody jsou vody světových moří a oceánů [1].

Podle užití tekoucích vod se rozlišují toky vodárenské (voda určená k úpravě na pitnou vodu) a ostatní (obecně užitá), které jsou určeny pro průmyslové účely, chov ryb, závlahy, rekreační účely aj. [2].

Povrchové vody vznikají z vody podzemní a vody atmosférické. Pokud jako zdroj převažují vody atmosférické, je povrchová voda jen slabě mineralizována. Silněji mineralizované jsou povrchové vody zásobované vodami podzemními [2].

Složení povrchových vod je ovlivněno geologicko-geografickými poměry a složením dnových sedimentů, hydrologicko-klimatickými poměry (srážkovými a teplotními poměry, ročním obdobím, dálkovým transportem škodlivin), půdně botanickými poměry (zalesnění, druhem půd), antropogenní činností (průmyslem, zemědělstvím, komunálními odpady), příronem podzemních vod a mění se s časem [1].

#### **2.1.1.3. Jakost povrchových vod**

Hodnocení jakosti povrchových vod je obecně prováděno pomocí charakteristik fyzikálních, chemických a biologických vlastností vody. Souhrnně se tyto vlastnosti označují za ukazatele jakosti vody. Jsou upraveny dvěma předpisy, ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“ a nařízením vlády ČR č. 61/2003 Sb., kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného stupně znečištění vod [6].

Jakost povrchových vod závisí na mnoha faktorech, které jsou ovlivnitelné i neovlivnitelné lidskou činností. Podle jakosti se povrchová voda dělí do 5 tříd, které jsou uvedeny v následující tabulce [6].

**Tabulka I:** Třídy jakosti povrchové vody

<b>Označení třídy</b>	<b>Charakteristika</b>
I. třída	velmi čistá voda
II. třída	čistá voda
III. třída	znečištěná voda
IV. třída	silně znečištěná voda
V. třída	velmi silně znečištěná voda

Zařazení povrchové vody do určité třídy vychází ze zhodnocení vybraných ukazatelů jakosti vody, které se rozdělují do 6 skupin:

- ukazatele kyslíkového režimu,
- základní chemické a fyzikální,
- doplňující chemické, těžké kovy,
- biologické a mikrobiologické,
- radioaktivity [6].

#### **2.1.1.4. Znečištění povrchových vod**

Zdroje znečišťování povrchových vod jsou trojího typu:

- *bodové* - zdroj, ze kterého je znečištění do vodního útvaru přiváděno soustředěně a je možné zjišťovat jeho kvalitu i kvantitu, např. odpadní vody z městských čistíren a přímé vstupy průmyslové, městské a dešťové kanalizace do toků
- *plošné* - splachy z okolní půdy, především zemědělsky obdělávané, atmosférické depozice
- *difúzní* - rozptýlené bodové zdroje [1].

Dalším druhem je tepelné znečištění, které je způsobeno nadměrným přívodem tepla do vodního útvaru. Tepelné znečištění se projeví sníženou rozpustností kyslíku ve vodě a zrychlením biochemických procesů, což má nepříznivý vliv na vodní organismy [1].

Hlavními znečišťujícími přírodními látkami v povrchových vodách jsou makromolekulární rozpuštěné organické látky a koloidní nebo hruběji dispergované nerozpustné látky [6].

#### **2.1.1.5. Úprava povrchových vod**

Cílem úpravy vlastností vody je dosažení vhodných kvalitativních parametrů upravené vody tak, aby byly splněny požadavky na kvalitu vody z hlediska jejího dalšího použití [6].

Obecně můžeme na úpravářenské technologie pohlížet ze dvou hledisek:

- *charakter a povaha procesu* – fyzikální (adsorpce, desorpce), chemické (srážení látek, oxidační reakce), fyzikálně-chemické (chemisorpce, hydrolýza, iontová výměna), hydraulické (míchání, separace suspenzí), biologické a mikrobiologické (odstraňování dusíkatých látek, Fe a Mn, organ. látek),
- *vztah odstraňované složky k použitému procesu* – mechanické (sedimentace, flotace, filtrace), chemické (čiření), fyzikálně-chemické a mikrobiologické (srážení, výměna iontů, adsorpce, osmóza apod.) [6].

### **2.1.2. Odpadní voda**

Odpadní vody jsou úzce spjaty s lidskou činností; jsou to vody, které mají zhoršenou kvalitu jakosti z důvodu lidské spotřeby, např. vody vypouštěné z výrobních procesů, odpady z domácností a ze sociálních zařízení apod.

#### **2.1.2.1. Definice odpadní vody**

Jako odpadní se označují vody odváděné ze sídlišť, obcí, závodů, zdravotnických zařízení apod., které po použití mají zhoršenou jakost, stejně tak vody z nich odtékající, které mohou zhoršit jakost povrchových nebo podzemních vod [1]. Počítají se mezi ně i znečištěné vody atmosférické, odtékající z ulic a veřejných prostranství. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu [5].

#### **2.1.2.2. Dělení odpadních vod**

Odpadní vody se dělí na tři hlavní skupiny, odpadní vody splaškové, průmyslové a městské (sídlištní) [1].

- *Splaškové* odpadní vody jsou odpadní vody z domácností a ze sociálních zařízení, hygienických zařízení (koupelen, záchodů a umýváren), objektů společného stravování, ubytování apod. [1].
- *Průmyslové* odpadní vody jsou kapalné odpady vznikající při zpracování nebo těžbě organických i anorganických surovin. Jsou to vody znečištěné při výrobním procesu (včetně vod chladících), které jsou ze závodu vypouštěny a pro daný proces již nejsou použitelné. Řadí se mezi ně i odpadní vody ze zemědělství [2].
- *Městské* (sídlištní) odpadní vody jsou vody tekoucí v městské kanalizaci. Jedná se o směs odpadních vod splaškových a průmyslových, které navíc obsahují znečištěné atmosférické vody z ulic a prostranství a vody použité na čištění těchto míst. U velkých a malých měst obytného charakteru převládají odpadní vody splaškové. U měst průmyslových tomu může být naopak [1].

Dále se odlišuje dešťová odpadní voda jako voda z atmosférických srážek vtékající do stoky nebo recipientu. Surovou odpadní vodou se rozumí odpadní voda přitékající do čistírny odpadních vod. V obecném smyslu jde o nečištěnou odpadní vodu [1].

#### **2.1.2.3. Jakost odpadních vod**

Požadavky na jakost městských a splaškových odpadních vod jsou dány jednak kanalizačním řádem a jednak nařízením vlády ČR č. 82/1999 Sb. o přípustném znečištění vod. Kromě toho jsou požadavky na jakost zahrnuty i v zákonu č. 58/1998 o poplatcích za vypouštění odpadních vod do vod povrchových [1].

#### **2.1.2.4. Znečištění odpadních vod**

Hlavní podíl znečišťujících látek splaškových odpadních vod připadá na moč a fekálie (až 80 % organických látek ve splašcích). Dalším zdrojem látek ve splaškových vodách jsou zbytky živočišné a rostlinné potravy z kuchyně. Nezanedbatelným zdrojem anorganických a organických látek ve splaškových vodách jsou součásti namáčecích, pracích a čistících prostředků. Složení městských odpadních vod může být ovlivněno průmyslovým znečištěním. Čím větší podíl tvoří průmyslové odpadní vody, tím více se liší jak kvalitativní složení, tak i specifické množství městských odpadních vod (čím větší specifická spotřeba, tím je městská odpadní voda zředěnější) [1].

Znečištění průmyslových odpadních vod se posuzuje podle následujících hledisek, podle kterých se vybírají hodnotící ukazatele znečištění:

- vypouštění odpadních vod do vod povrchových,
- vypouštění odpadních vod do kanalizace,
- vypouštění na průmyslovou čistírnu odpadních vod,
- požadavky na poplatky za vypouštění odpadních vod [1].

#### **2.1.2.5. Čištění odpadních vod**

Odpadní voda prochází při čištění celkem třemi hlavními stupni: stupněm mechanickým, biologickým a chemickým.

Mechanické čištění spočívá v zachycování hrubých částic a makroskopických látek unášených proudem v česlích a lapačích štěrku a písku, a v sedimentaci nerozpustných hrubých částic [8].

Při biologickém stupni čištění se využívá biochemická aktivita bakterií rozkládajících organický materiál za aerobních i anaerobních podmínek prostředí [8].

Cílem chemického čištění je snížit nebo úplně odbourat obsah zbytků nutrietů (především dusíku ve formě dusičnanů a amoniaku a fosforu ve formě ortofosfátů), které ve vodě zbyly po mechanickém a biologickém stupni čištění. Dusík lze odstranit procesem denitrifikace, při kterém se převede z vázané formy na molekulární dusík, který uniká do atmosféry a fosfor se odstraňuje aplikací solí (např. chloridu železitého, síranu železitého apod.) [8].

## 2.2. Tenzidy

Povrchově aktivní látky (PAL), tenzidy, jsou látky uměle připravené (antropogenního původu) i přírodního původu (biotenzidy).

### 2.2.1. Terminologie

V terminologii se setkáváme s mnoha pojmy, které jsou často nesprávně vysvětlovány. Některé termíny jsou zastaralé a dnes se již nepoužívají, jiné jsou komerčně vytvořeny pro potřeby uživatele.

#### 2.2.1.1. Tenzidy

Jedná se o organické sloučeniny, schopné hromadit se již za velmi malých koncentrací na fázovém rozhraní a tím snižovat mezifázovou energii soustavy [3]. Snížením povrchového napětí rozpouštědel usnadňují smáčení povrchu a odstranění nečistot [4].

#### 2.2.1.2. Detergenty

Detergent je směs tenzidů a dalších látek, které mají detergenční vlastnosti. Detergence je schopnost převádět nečistotu z pevného povrchu do objemové fáze roztoku [3]. Detergenty jsou prostředky určené k praní a čištění. Jde o spotřební produkty, které kromě tenzidů obsahují i jiné složky a to aktivační přísady, plnicí přísady a některé speciální přísady [33].

- *aktivační přísady*: komplexotvorné látky, bělicí látky (polyfosforečnany, křemičitany, deriváty škrobu a celulosy, polykarboxylové kyseliny aj.),
- *plnicí přísady* (plnidla): slouží k dosažení vhodné prodejní formy a koncentrace jednotlivých složek (např. síran sodný),
- *pomocné přísady*: optické zjasňovací prostředky, inhibitory koroze, antistatické látky, barviva a parfémy [33].

#### 2.2.1.3. Saponát

Saponát je starší označení pro synteticky připravený tenzid [3].

V přírodě je možné detekovat tenzidy přírodního původu tzv. saponiny, což jsou glykosidické tenzidy obsažené v rostlinách a jsou obsaženy např. v odpadních vodách z cukrovarnického průmyslu [3].

### 2.2.2. Vlastnosti tenzidů

Nejpodstatnější vlastností tenzidů je jejich povrchová aktivita, která způsobuje pění vody za turbulentního proudění. Další vlastnosti ovlivňují sorpční schopnosti tenzidů, tedy jejich schopnost hromadit se v čistírenských kalech a sedimentech, a toxicitu [2].

### **2.2.2.1. Povrchová aktivita**

Podstatou povrchové aktivity je asymetrická molekula tenzidů složená z hydrofilní a hydrofobní části. Hydrofilní skupina je polární část molekuly orientovaná směrem k molekule vody a je tvořena zejména skupinou sulfonovou, sulfonátovou nebo kumulovanými hydroxylovými skupinami. Hydrofobní nepolární skupina tvořená alifatickým, resp. aromatickým uhlovodíkem je orientována směrem k nepolární části smáčeného povrchu [4].

### **2.2.2.2. Toxicita**

Velmi důležitou vlastností zejména kationaktivních tenzidů je toxicita. Při mytí přichází lidská pokožka do přímého styku s tenzidem obsaženém v mýdle nebo sprchovém gelu a po umytí tento tenzid přechází do odpadní vody. Zde má značný vliv na vodní organismy (řasy, ryby, bezobratlí, mikroorganismy), protože při průniku do buňky napadá biomembránu a poškozuje její biologickou funkci. Lipidy, ze kterých je membrána složena, obsahují stejně jako tenzidy hydrofilní a hydrofobní části a tím je umožněna jejich vzájemná interakce, při které se zhroutí molekulární struktura biomembrány. Vedle vlastní toxicity tenzidy způsobují pění, které má za následek snížení koncentrace kyslíku ve vodě. Vytvoření pěny na vodní hladině zabraňuje prokysličování vody vzdušným kyslíkem a brání průniku světla. Pokles světelné intenzity má vliv na fotosyntetizující rostliny, což nese za následek snížení rozpuštěného kyslíku ve vodě a uhynutí vodních organismů [17].

### **2.2.2. Původ tenzidů**

Podle původu se tenzidy mohou dělit na uměle připravené (antropogenního původu) a přírodní (biotenzidy).

#### **2.2.2.1. Biotenzidy**

Biotenzidy jsou syntetizovány bakteriemi, houbami a kvasinkami při růstu na různých substrátech, především na substrátech hydrofobních, aby umožnily jejich emulgaci a penetraci do buňky. Z vodohospodářského hlediska mají značný význam při čištění odpadních vod v aktivaci (tvorba biologických pěn) [1]. V těchto procesech je pění způsobeno výskytem specifických mikroorganismů v aktivovaném kalu např. *Microthrix parvicella*, *Nocardia*, které dokáží syntetizovat biotenzidy. Dalšími biotenzidy jsou saponiny, které jsou obsaženy v odpadních vodách z cukrovarnického průmyslu [2].

#### **2.2.2.2. Tenzidy antropogenního původu**

Jsou to uměle vyrobené tenzidy. Hlavním zdrojem syntetických tenzidů ve vodách jsou prací a čisticí prostředky používané v domácnostech, velkoprádelnách a průmyslu (kožedělný, textilní, strojírenský) [7]. Významným zdrojem antropogenních tenzidů jsou například odpadní vody z papírenského průmyslu, které obsahují klíždla na bázi pryskyřičných mýdel [2].



### 2.2.3. Použití tenzidů

Hlavními oblastmi použití tenzidů jsou průmysl, kosmetika a domácí aplikace. Téměř všechna průmyslová odvětví souvisí s problematikou tenzidů, nejen z hlediska užití, ale také vývoje, výzkumu a výroby. Nejčastěji se při procesech využívají jako dispergátory, emulgátory, detergenty, stabilizátory, smáčedla, solubilizátory, aditiva apod. [13].

V potravinářském průmyslu jsou využívány detergenty především k čištění a dezinfekci provozů. Využití zde nacházejí nejen běžně dostupné přípravky (např. savo, jar, pur apod.) ale také detergenty speciálně připravené pro důkladné odstranění nečistot v zařízeních potravinářského průmyslu. Při práci s nimi je však nutno dodržovat přísné bezpečnostní předpisy týkající se zacházení, skladování, dávkování a způsobu aplikace těchto látek [9].

Dále se tenzidy využívají například v zemědělství, nejčastěji při výrobě pesticidů. Většina účinných látek – agrochemikálií je nerozpustná ve vodě, a proto je zapotřebí upravit je na vhodnou aplikační formu [9].

V domácnostech a běžných provozech jsou tenzidy používány především jako mycí a čistící prostředky, určené k osobní hygieně, praní prádla, úklidu domácností apod. [9].

### 2.2.4. Dělení tenzidů

Tenzidy se z chemického hlediska dělí na iontové a neiontové. Podle iontového charakteru účinné složky se iontové tenzidy dále dělí na aniontové, kationtové a amfolytické tenzidy [1].

Aniontové tenzidy disociují na povrchově aktivní anion, kationtové na povrchově aktivní kation, neiontové nedisociují a rozpouštějí se solvatací většího počtu hydrofilních skupin a amfolytické tenzidy mohou nabývat aniontového nebo kationtového charakteru podle hodnoty pH prostředí [1].

#### 2.2.4.1. Aniontové tenzidy

Mezi aniontové tenzidy patří mýdlo, alkylsulfáty, alkansulfonany, alkensulfonany, alkylbenzensulfonany, sulfatované neiontové tenzidy aj. [1].

- *Mýdlo* je nejstarším a nejdéle používaným anionickým tenzidem [3]. Jeho obecná struktura má tvar  $\text{RCOONa}$ , resp.  $\text{RCOOK}$  [1]. Z chemického hlediska jsou to směsi solí vyšších mastných kyselin přírodního původu s přímým řetězcem s alkalickými kovy. Ve vodném roztoku disociují na povrchově aktivní aniony mastných kyselin a povrchově neaktivní kationy [4]. Jsou snadno biologicky rozložitelné, a to díky své struktuře; ve vodném roztoku tvoří s ionty vápníku a hořčíku málo rozpustné sloučeniny, které již nevykazují povrchovou aktivitu [1]. Tento tenzid tvoří majoritní část receptury toaletních i ostatních kusových mýdel. Mýdlo je obsaženo jako vedlejší tenzid v práškových pracích prostředcích, kde kromě toho působí i jako odpěňovač [3].

- *Alkylsulfáty* (alkylsírany) se vyrábí sulfatací vyšších alifatických alkoholů. Tím vznikají sloučeniny  $\text{RCH}_2\text{OSO}_3$ , skupina  $\text{OSO}_3$  na konci řetězce snadno podléhá biologické hydrolýze a pokud je alkyl lineární tak jsou alkylsulfáty snadno biologicky odbouratelné. S ionty Ca a Mg jsou ve vodě poměrně rozpustné [1]. Alkylsulfáty se používají v malém množství v práškových pracích prostředcích, ale hlavní oblast jejich použití je v kapalných mycích prostředcích (pro ruční mytí nádobí). Další těžiště jejich aplikace je v kosmetických prostředcích, vlasových a tělových šamponech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách [3].
- *Alkylsulfonany a alkensulfonany* jsou charakteristické vazbou C-S, která nepodléhá hydrolýze. Pokud je alkyl lineární, jsou snadno biologicky odbouratelné [1].
- *Alkylbenzensulfonany* správně sulfofenylalkany jsou nejčastěji používanými aniontovými tenzidy, aromatické jádro je vázáno na sekundární uhlíkový atom. S rozvětvenými řetězci jsou těžko biologicky odbouratelné, s lineárními řetězci jsou rozložitelné. [1] Nejrozšířenějším anionickým tenzidem je poměrně dobře biologicky rozložitelný lineární natrium-sek-alkylbenzensulfonát, který je základním tenzidem pro detergenty, tzn. práškové prací prostředky a kapalné mycí a prací prostředky [3].
- *Sulfatované* neiontové tenzidy nacházejí uplatnění především v kosmetické chemii [1].
- *$\alpha$ -olefinsulfonáty* jsou dalšími velmi často používanými anionickými tenzidy. Olefinsulfonáty se používají především do kapalných mycích prostředků [3].

#### 2.2.4.2. Kationtové tenzidy

Z kationtových tenzidů mají největší význam kvarterní amoniové a pyridinové soli (chloridy nebo methosulfáty) mající v molekule alespoň jeden dlouhý hydrofobní řetězec [3].

- *Kvarterní amoniové soli* mají pozitivně nabitou povrchově aktivní část molekuly, kterou se pevně absorbují na negativně nabitých povrchích látek, např. na povrchu půdy, skla, tkanin a jiných látek, kterým udělují hydrofobní charakter. Z tohoto důvodu se prakticky neuplatňují v detergenčním procesu. Jsou významné především pro své účinky dispergační a mikrobicidní (používají se jako antiseptika a deodoranty), dále mají změkčovací a antistatické účinky na textilní vlákna (proto jsou součástí některých avivážních prostředků používaných v textilním průmyslu a pomocných přípravků pro máchací lázně používaných v domácnostech) a působí také jako inhibitory koroze. Na vláknech se sorbují převážně chemisorpcí, přičemž dochází k úpravě jejich povrchu [1]. Jejich biologická rozložitelnost je oproti aniontovým tenzidům obecně horší [3].

Jsou součástí avivážních (prostředek, který dodává textilnímu vlákně požadovanou úpravu z hlediska omaku a lesku) a máchacích prostředků [1]. Mají vlastnosti desinfekční, hydrofobační a antiseptické (septonex). Vzhledem k obtížnosti stanovení není jejich obsah ve vodách soustavně sledován [8].

Kationtové tenszidy vytvářejí absorpční vrstvy na buňkách mikroorganismů a tím narušují jejich metabolické funkce, což vede postupně k jejich zániku. Tyto přípravky nepoškozují pokožku a jejich toxicita je zanedbatelná [4].

Kationtové tenszidy se dále používají do kondicionálních přípravků pro vlasovou kosmetiku. Jsou to např. kvartérní amoniové soli, jejichž jeden substituent tvoří peptid, např. částečně hydrolyzovaný pšeničný lepek [3].

Kationtové tenszidy nelze kombinovat v recepturách s aniontovými, neboť se vzájemně srážejí na nerozpustný aglomerát [3].

#### **2.2.4.3. Amfolytické tenszidy**

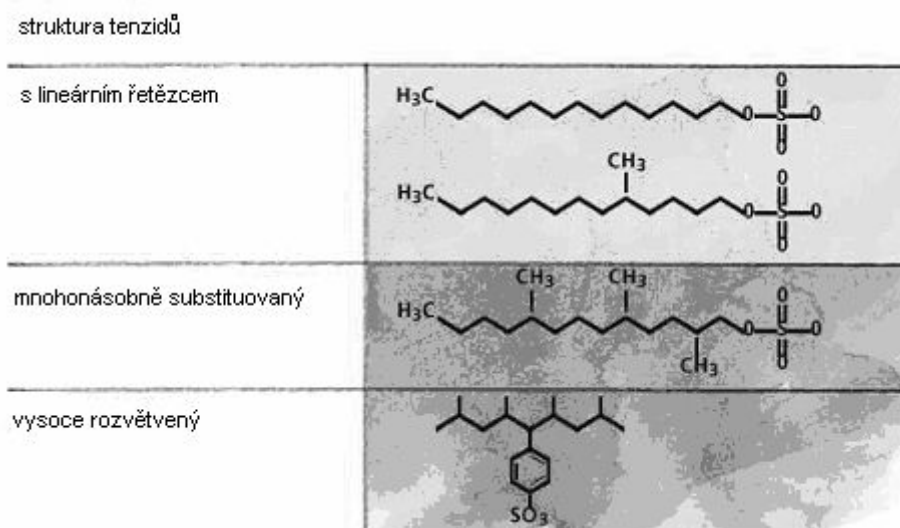
Amfolytické (amfoterní) tenszidy jsou charakterizovány přítomností dvou hydrofilních skupin, kyselé (karboxylové, sulfoskupiny) a zásadité (aminoskupiny nebo amoniové skupiny), které molekule udělují amfoterní charakter. V alkalickém prostředí se chovají jako aniontové a v kyselém jako kationtové tenszidy (disociace karboxylové skupiny je potlačena). V molekule musí být alespoň jeden dlouhý alifatický řetězec [3].

- Mezi hlavní typy patří *alkylbetainy*, *sulfobetainy*, *acylaminoalkylbetainové deriváty* aj. Mají velmi dobré prací a čistící schopnosti, nacházejí uplatnění v kosmetickém průmyslu a to jako avivážní a antistatické prostředky s mikrobicidními účinky. Jejich předností je, že jsou kombinovatelné se všemi ostatními typy tenszidů [1]. Amfoterní tenszidy obsahují v nedisociovatelné části své molekuly jak anion tak kation, čímž je dána jejich unikátní vlastnost, kterou je možnost kombinovat je v recepturách s kationtovými i s aniontovými tenszidy [3].
- Kombinace *alkylpolyglykolsulfátu s betainem* tvoří tenszidový základ téměř veškerých kosmetických mycích prostředků, tj. vlasových i tělových šamponů, tekutých mýdel a koupelových pěn. Kromě toho se tato kombinace tenszidů používá buď jako hlavní nebo vedlejší tenszidový systém v mycích prostředcích na nádobí [3].
- *Betain* ve výše uvedených prostředcích nejen snižuje dermální dráždivost a stabilizuje pěnivost, ale působí i jako regulátor viskozity. Tato vlastnost, v kombinaci se zahušťováním chloridem sodným umožňuje vyrábět přípravky o poměrně nízkém obsahu tenszidů, které ale díky vysoké viskozitě vypadají jako koncentráty [3].

#### **2.2.4.4. Neiontové tenszidy**

Mezi neiontové tenszidy patří především adukty alkylenoxidů [1]. Neiontové tenszidy obsahují jako polární skupiny aminoskupiny, etherické a hydroxylové skupiny, které tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což umožňuje rozpustnost těchto látek ve vodě [4]. Hydrofilní část tvořená kumulovanými hydrofilními skupinami ve vodě nedisociuje, afinita vůči molekulám vody je podmíněna její hydratační schopností. Hydrofobní část tvoří alifatický uhlovodíkový řetězec. Počet ethoxylových skupin určuje charakter a vlastnosti tenszidu (smáčivost, prací a čistící účinky, pěnivost, emulgační účinky aj.) [1].

- Oxyethylenáty se používají jako třetí základní tenzid v práškových pracích prostředcích. V textilním průmyslu se používají jako lubrikant a antistatický a apretační prostředek, rovněž se používají jako emulgátory v kosmetice a dalších odvětvích. V posledních letech se aplikují v nepěnivých mycích a pracích prostředcích oxyethylenáty, které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny, které zajišťují sníženou pěnivost uvedených neiontových tenzidů [3].
- *Alkanolaminy* a *aminoxidy* jsou další skupinou neiontových tenzidů obsahující v molekule jeden nebo více atomů dusíku. Používají se především jako stabilizátory pěny v šamponech a koupelových pěnách [3].
- *Alkylpolyglykosidy* jsou významnou skupinou neiontových tenzidů na bázi glykosidů, které se v současné době řadí mezi nejperspektivnější tenzidy. Hydrofilní i hydrofobní část molekuly pochází z obnovitelných rostlinných surovin. Jsou rychle a dokonale biologicky rozložitelné. Používají se v mycích a čistících prostředcích jako vedlejší tenzid, dále v kosmetických mycích prostředcích jako vedlejší či hlavní tenzid a také v kosmetických emulzních prostředcích jako emulgátory. Současně se začínají aplikovat v práškových detergentech [3].



Obrázek 1: Strukturní vzorce tenzidů [34]

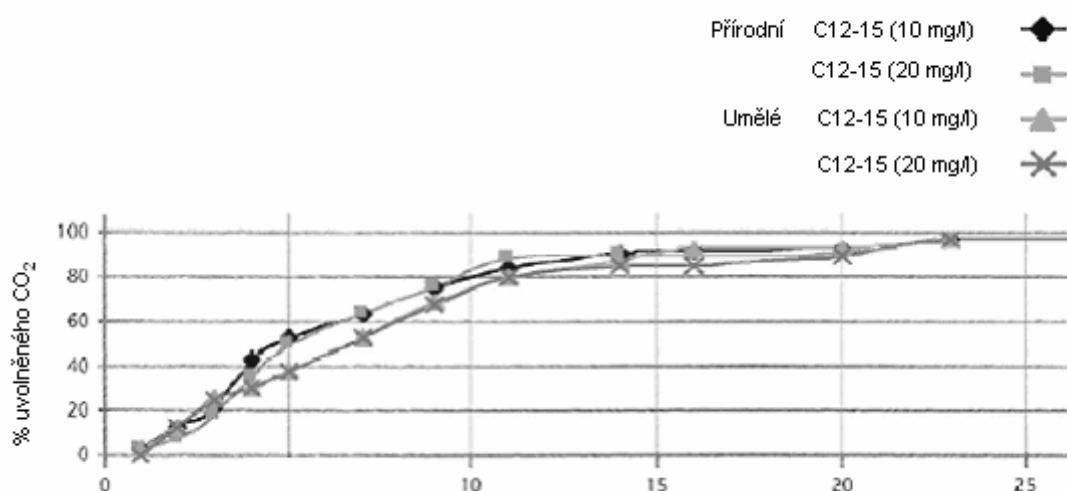
### 2.2.5. Biodegradabilita tenzidů

Biodegradabilita označuje proces biologického odbourávání látek za působení živých mikroorganismů. V přírodě funkci biodegradabilních organismů plní především bakterie. Některé bakterie dokáží metabolizovat tenzidy a využít je k získání energie a stavebních látek pro stavbu vlastního těla. V závislosti na změně chemické struktury se mění vlastnosti tenzidů při jejich biologickém rozkladu. Při štěpení dochází ke ztrátě povrchově aktivních vlastností což se označuje za primární degradabilitu [16].

Biodegradabilita tenzidů se stanovuje podle BSK (biochemická spotřeba kyslíku) a dalších analytických ukazatelů. Z ekologického hlediska je potřeba dosáhnout úplné odbouratelnosti tenzidů, za vzniku konečných produktů jako jsou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a další produkty spojené s metabolismem tenzidů. Metabolické produkty jsou často rezistentní proti další biodegradabilitě, ovšem ani ze základních složek potravy, jako jsou cukry, tuky, bílkoviny se část metabolických produktů již dále nerozkládá [16].

Biodegradabilitu ovlivňuje rozpustnost tenzidu ve vodě, jeho koncentrace a toxicita apod. Nejdůležitějšími faktory biologické degradability jsou chemická struktura molekuly tenzidu, relativní molekulová hmotnost a charakter vazby hydrofilní a hydrofobní části molekuly. Dále je potřeba brát v úvahu fyzikálně – chemické vlastnosti tenzidů, charakter koloidních disperzí, jejich agregační a kinetickou stabilitu, pěnivost a stálost vzniklé pěny, povrchovou aktivitu, druh a koncentrace přísad v detergentech apod. [9].

V důsledku legislativních opatření a dohod se v současné době vyrábí převážně biologicky dobře odbouratelné tenzidy, a proto tenzidy nepatří mezi významné kontaminanty přírodních, užitkových a odpadních vod. Největším problémem v souvislosti s biodegradabilitou je tvorba rezistentních a toxických meziproduktů biodegradace [2].



Obrázek 2: Biodegradace tenzidů [34]

#### **2.2.5.1. Biodegradace aniontových tenzidů**

Typickými představiteli aniontových tenzidů jsou lineární alkylbenzensulfonany. jejich biodegradace probíhá na alkylových uhlících, přičemž nejobtížnějším krokem procesu je destrukce aromatického jádra [10].

Obecně degradace aniontových tenzidů je velice obtížná, např. n-hexadecylsulfonan sodný je z 80% odbourán za více jak sto hodin. Výjimkou jsou mýdla tvořící s vápenatými a hořečnatými ionty nerozpustné a dobře odbouratelné sloučeniny. LAS se hromadí v čistírenských kalech, kde jejich podíl tvoří 0,3 – 1,2 hm. % v sušině [10].

#### **2.2.5.2. Biodegradace neiontových tenzidů**

Typickými představiteli neiontových tenzidů jsou alkylfenolpolyethoxyláty. Při jejich biodegradaci je zkracován polyethoxylový řetězec na 1 až 2 ethoxylové jednotky. V konečné fázi biodegradace vzniká výchozí oktyfenol nebo nonylfenol, který je oproti původnímu tenzidu mnohem toxičtější a odolnější vůči další degradaci [10].

### **2.2.6. Odstraňování tenzidů**

Odstraňování tenzidů z roztoku se provádí procesem biologického čištění odpadních vod. Jedná se o velice složitý proces založený na biologických a fyzikálně – chemických procesech biomasy aktivovaného kalu. Odstraňování tenzidů z odpadních vod multifunkčními kulturami mikroorganismů je založeno na dvou vzájemně se ovlivňujících procesech a to na biologickém rozkladu a sorpci tenzidu na aktivovaný kal [9].

#### **2.2.6.1. Biochemický rozklad**

Biochemický rozklad je proces, při kterém mikroorganismy aktivovaného kalu metabolizují tenzid obsažený v odpadní vodě. Základním kritériem schopnosti mikroorganismů odbourávat tenzidy je biochemická aktivita dané kultury. Proces je možné charakterizovat růstovou křivkou (organismy při procesu rostou). Schopnost transportu tenzidu buněčnou stěnou je ovlivněn velikostí molekuly daného tenzidu a množstvím a velikostí membrán buněčné stěny [9].

#### **2.2.6.2. Sorpce tenzidu na aktivovaný kal**

Aktivovaný kal se podílí nejen na rozkladu tenzidu ale rovněž na jeho odstranění z roztoku. Rychlost a kvalita odstranění tenzidu z odpadní vody je ovlivněna schopností sorpce a bioflokulace kalu a rychlostí sedimentace [9].

### **2.2.7. Potřeba stanovení tenzidů**

Toxicita tenzidů je poměrně malá. Předpisy, které upravují maximální přípustné koncentrace tenzidů ve vodách vycházejí především z estetického hlediska, kterým je pění vody za přítomnosti vyššího obsahu tenzidů. Vysoké koncentrace tenzidů snižují účinnost biologického čištění, protože působí jako dispergátory nežádoucích organických látek sloučenin v odpadních vodách a zvyšují tak hydrataci aktivovaného kalu a jejich pění zabraňuje provzdušňování vody [10].

#### **2.2.7.1. Limitní hodnoty tenzidů ve vodách**

Pro povrchové vody je přípustné znečištění aniontovými tenzidy  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  pro vodárenské toky a  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  pro ostatní povrchové vody [14]. Ve vodě vhodné pro závlahu by koncentrace aniontových tenzidů neměla překročit hodnotu  $2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [32].

Koncentrace aniontových tenzidů v odpadních vodách není limitována, uvádí se koncentrace obvykle v rozmezí  $2 - 15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Vyšší obsah tenzidů je prokázán v odpadních vodách z průmyslu, kde mohou hodnoty koncentrace dosahovat až  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [1].

V pitné vodě není stanovena mezní hodnota aniontových tenzidů [11]. Pro balenou stolní a kojeneckou vodu nesmí hodnota překročit limit  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [12].

## 2.3. Metody stanovení tenzidů

Stanovení tenzidů ve vodách se v analytické chemii provádí několika způsoby. Nejčastěji se provádí skupinová stanovení všech druhů tenzidů a výsledky se uvádí jako hmotnostní koncentrace zvoleného standardu v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při skupinovém stanovení závisí výsledky na zvoleném standardu, protože jednotlivé tenzidy vykazují různou citlivost k danému činidlu [7].

Nejčastější metodou pro stanovení všech skupin tenzidů je spektrofotometrická metoda. V dnešní době jsou k dispozici i stanovení na základě plynové a kapalinové chromatografie, popř. chromatografie na tenké vrstvě, které umožňují stanovení jednotlivé typy tenzidů. V praxi se však tyto metody nepoužívají z důvodu vysokých nákladů a velké složitosti postupů [15].

### 2.3.1. Skupinové metody stanovení

Skupinové metody stanovení tenzidů ve vodách se nejčastěji využívají pro stanovení neiontových tenzidů. S těmito metodami se pojí několik nedostatků:

- pokud se ve vodě vyskytují tenzidy jen v nízké koncentraci a navíc jsou přítomny interferující látky, je nutné provést separaci tenzidů ze vzorku, čímž dojde k jejich zkoncentrování
- citlivost metod stoupá se zvyšujícím se počtem ethoxylových jednotek v řetězci tenzidu (pokud je počet ethoxylových jednotek menší než tři, metoda stanovení je necitlivá)
- metody neposkytují informace o struktuře tenzidů ani o délce řetězce [15].

Skupinové metody stanovení jsou založeny na reakci poly(oxyethylen)ového řetězce tenzidů, ve kterém etherově vázané atomy kyslíku reagují jako polyoxoniové sloučeniny, které za daných podmínek mají zásaditý charakter. Při reakci dochází k protonaci atomu kyslíku ve vazbě  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  a vytvoří se oxoniová sůl, která podléhá nukleofilní substituci za vzniku komplexní sloučeniny s vhodným anionem. Tvorba polyoxoniové vazby je závislá na počtu oxoethylenových jednotek. Metodami nelze stanovit dukty s méně jak třemi oxoethylenovými jednotkami [15].

Tvorba polyoxoniové struktury je podmíněna přítomností elektrolytu a volné kyseliny v roztoku. Jako oxoniační elektrolyt se používají soli, nejčastěji  $\text{BaCl}_2$ , dále lze využít např.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , octan sodný apod. Do jisté míry působí i anionaktivní tenzidy jako elektrolyt. Jako kyselina se obvykle přidává  $\text{HCl}$ , lze však použít i jiné anorganické i organické kyseliny ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kyselina octová, mravenčí, ftalová, benzoová apod.) [15].

Ke srážení vzniklých komplexů se používají buď heteropolykyseliny (kyselina wolframatofosforečná, molybdatofosforečná, wolframatokřemičitá) nebo soli (kyanoželeznatan draselný, jodobismutitan draselný, jodortuťnatan draselný, fenylboritan sodný) [19].



Byla prokázána existence sloučenin, které nejen že převádí polyethylenglykoly na příslušné polyoxoniové sloučeniny ale současně působí i jako srážecí aniony. Jsou to např. kyselina trichloroctová, jodobismutitan draselný, fenoláty, trijodid draselný, tribromid draselný [7].

Vzniklý komplex je nutno izolovat ze vzorku a stanovit buď gravimetricky nebo fotometricky [15].

### **2.3.2. Titrační metody**

Jde o odměrné stanovení tenzidů ve vodách. Pro neiontové tenzidy následuje titrační metoda po úpravě, která byla popsána v kapitole skupinové stanovení. Iontové tenzidy se touto metodou dají stanovit bez předcházejících úprav. Titrace probíhají jako dvoufázové, tzn. v prostředí dvou fází (systém voda – organické rozpouštědlo) [15].

#### **2.3.2.1. Princip titrace**

Titrační metoda je kvantitativní metoda využívaná v analytické chemii ke stanovení koncentrace analytu ve vzorku. Zakládá se na stanovení neznámé koncentrace známého objemu vzorku (titru) změřením objemu titračního standardu o známé koncentraci (odměrného roztoku), který jsme spotřebovali, aby látky právě a bezzbytku zreagovaly (tzv. bod ekvivalence) [24].

K určení bodu ekvivalence se do titrovaného roztoku přidává indikátor (selektivní – mění barvu podle přítomnosti určité látky, acidobazický – zbarvuje se podle pH). Pokud je potlačena barevná změna indikátoru (zákal, zbarvení roztoku) používá se k indikaci bodu ekvivalence potenciometrie nebo konduktometrie [24].

Potenciometrie je elektrochemická analytická metoda založená na měření rovnovážného napětí článku, který je složen z měrné (indikační) a srovnávací (referenční) elektrody [25].

Elektrický potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci stanovované látky, potenciál srovnávací elektrody je konstantní. Rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky [24].

Z naměřených hodnot rovnovážného napětí a spotřeby odměrného roztoku se sestavují titrační křivky, které jsou následně vyhodnocovány a z výsledků se stanoví neznámá koncentrace analytu [24].

#### **2.3.2.2. Titrační stanovení neiontových tenzidů**

Neiontové tenzidy lze stanovit titrací s tetrakis(4-fluorofenyl)borátem. V přítomnosti aniontových tenzidů se využívá pro stanovení dvoufázové titrace, čímž se zabrání tvorbě iontových párů aniontových tenzidů s iontem kovu v komplexu. Přídavkem dichlorethanu neiontové tenzidy přejdou do organické fáze, zatímco aniontové tenzidy zůstávají ve vodném roztoku [15].

Nevýhodou dvoufázové titrace je neostrý přechod indikátoru (Victoria Blue) v organické fázi. Tento problém lze vyřešit použitím jiné indikace bodu ekvivalence, např. potenciometrickou indikací bodu ekvivalence [15].

Potenciometrická titrace neiontových tenzidů je založena na tvorbě komplexů mezi tenzidem a dvoumocným kationem, jehož koncentrace je sledována příslušnou selektivní elektrodou. Jako titrační činidlo se používá např. roztok kationtových tenzidů. Během titrace je důležité udržovat konstantní chemický potenciál titračního činidla, aby nedocházelo ke změnám složení micel a koncentrací volných tenzidů [15].

### **2.3.2.3. Titrační stanovení aniontových tenzidů**

Pro stanovení vyšší koncentrace aniontových tenzidů se využívá odměrná metoda dvoufázové titrace [21].

Metoda je založena na interakci iontového tenzidu obsaženého ve vzorku vody s iontovým tenzidem, který se používá jako titrační činidlo. Titrace probíhá ve dvoufázovém prostředí (systém voda-málo polární organické rozpouštědlo) a nezbytnou podmínkou je, aby tenzid odměrného roztoku měl opačný náboj než stanovovaný tenzid ve vzorku vody. Produktem titrace je výsledná sloučenina, která nenese náboj, ale má přesné stechiometrické složení a je velmi málo rozpustná ve vodě [20].

Tato metoda je využívána v průmyslové praxi, díky relativně snadnému provedení [21].

### **2.3.3. Fotometrické metody**

Fotometrické stanovení je určeno především pro stanovení aniontových tenzidů. Přídavkem vhodného činidla se tyto látky převádějí na elektroneutrální barevný komplex, který je možno vytřepat do organického rozpouštědla a fotometricky stanovit. Neiontové tenzidy se stanoví fotometricky odlišným postupem. Extrakce neiontových tenzidů není snadná, protože díky své hydrofilní části molekuly jsou výborně rozpustné ve vodě [10].

#### **2.3.3.1. Princip fotometrie**

Fotometrická metoda je analytická metoda stanovující vlastnosti látek (např. koncentraci) na základě pohlcování světla určité vlnové délky analytem. Pro fotometrická stanovení se používají fotometry, které jsou schopny měřit absorbanci. Absorbance udává množství světla, které bylo pohlceno vzorkem. Je to bezrozměrná veličina a umožňuje výpočet koncentrace stanovovaného analytu [23].

Fotometr je zařízení umožňující měření absorbance přesně definované vlnové délky monochromatického záření. Skládá se ze čtyř částí:

- zdroj světla
- monochromátor
- oddíl, ve kterém je umístěn vzorek
- detektor

Za zdroj světla slouží vhodná žárovka nebo výbojka (halogenové – pro záření ve viditelné a infračervené oblasti, vodíkové, deuteriové – UV oblast spektra, xenonová – UV a viditelné záření) [23].

Jako monochromátor je v dnešní době velice často používána optická mřížka, jejímž nakláněním lze plynule měnit vlnovou délku procházejícího světla. K určení intenzity paprsku slouží nastavitelná štěrbina. S velikostí štěrby roste intenzita světla, ale klesá přesnost měření [23].

Paprsek světla ve fotometru musí procházet vzorkem. Ten se ve formě roztoku umístí do speciální kyvety s danou optickou dráhou (nejčastěji 1 cm) a kyveta se umístí do kyvetátoru, který zajišťuje přesnou polohu vzorku v přístroji [23].

Po průchodu vzorkem dopadá procházející paprsek na detektor. Tím je zpravidla nějaká fotodioda nebo jiný fotoelektrický prvek, který vyhodnotí signál pomocí řady převodníků a srovnáním s hodnotou intenzity světla procházejícího slepým vzorkem (s nulovým obsahem stanovovaného analytu) vyhodnotí absorbanci vzorku. Z té je možno určit hodnotu koncentrace analytu [23].

Přesnost stanovení závisí na integračním čase (doba, po kterou se absorbance měří) a na stálosti zbarvení roztoku [23].

#### **2.3.3.2. Fotometrické stanovení neiontových tenzidů**

Ke stanovení komplexu vzniklého srážením při skupinovém stanovení se často využívá fotometrické stanovení, tedy měření intenzity zbarvení nebo zákalu. Nejčastěji se používají kolorimetrické metody založené na srážení tenzidů tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným nebo tetrajodobismutitanem draselným [15]. Při interpretaci výsledků je nezbytné brát v úvahu použitý standard a možné zastoupení jednotlivých typů tenzidů ve vzorku vody. V každém případě je nutné brát všechny výsledky jen jako orientační. Některé tenzidy nelze uvedenými postupy prokázat. Jde však o tenzidy, které v pracích a čistících prostředcích nedominují. Na druhé straně se ve vodách vyskytují látky netenzorového charakteru, které reagují pozitivně [15].

#### **2.3.3.3. Fotometrické stanovení aniontových tenzidů**

Pro stanovení malých koncentrací aniontových tenzidů ve vodě se používá citlivé fotometrické stanovení s methylenovou modří. Výsledky stanovení se vyjadřují v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  použitého standardu. Nevýhodami této metody je nejednotnost preparátů methylenové modři a její snadná oxidovatelnost v alkalickém prostředí [20].

Fotometrické stanovení aniontových tenzidů se běžně využívá ve vodohospodářské práci. Bohužel nevýhodou tohoto stanovení je použití toxického trichlormethanu [20].

Alternativní metodou k fotometrickému stanovení aniontových tenzidů ve vodách je fotometrické stanovení iontového páru vzniklého titrací aniontových tenzidů odměrným roztokem kationtového tenzidu [19]. Tato technika je šetrnější k životnímu prostředí.

#### **2.3.3.4. Fotometrické stanovení kationtových tenzidů**

pro sumární stanovení malých koncentrací kationtových tenzidů na bázi kvarterních amoniových solí byly vypracovány metody založené na reakci kationtového tenzidu s aniontovým barvivem za vzniku barevného iontového páru snadno extrahovatelného do organického rozpouštědla (trichlormethanu) [7].

Metody jsou používány pro stanovení primární biologické rozložitelnosti kationtových tenzidů v přirozených nebo syntetických biologických médiích [7].

#### **2.3.4. Polarografické metody**

Polarografické stanovení se používá pro stanovení skupiny tenzidů. Polarografií nelze stanovit jednotlivé typy tenzidů.

##### **2.3.4.1. Princip polarografie**

Polarografie patří mezi elektrochemické analytické metody a slouží k určování koncentrací látek v roztoku. Principem metody je měření závislosti elektrického proudu na napětí elektrod ponořených v roztoku, kde probíhá elektrolýza. Katodu tvoří rtuťová kapková elektroda, jako anoda se může použít např. argentochloridová elektroda [26].

Na povrchu kapky rtuti se vytvoří elektrická dvojvrstva a zvýšením napětí mezi elektrodami dochází k vyloučení příslušných iontů na katodě a zvýšení elektrického proudu. Jakmile se hodnota vylučujících se iontů vyrovná hodnotě přicházejících iontů z roztoku, proud přestane růst. Hodnota středu nárůstu je charakteristická pro danou látku [26].

Koncentrace stanovované látky se vyhodnotí např. metodou standartního přídavku a vyhodnocením vzniklých píků původního roztoku a roztoku po přidání známého množství látky [26].

##### **2.3.4.2. Polarografické stanovení tenzidů**

Tato metoda je možná díky schopnosti tenzidů shromažďovat se na fázovém rozhraní v systému voda – rtuť. Tenzidy se hromadí na kapkách rtuti v polarografu a to vede ke změnám elektrických vlastností kapek rtuti a detekci tenzidů. Metodou nelze rozlišit, zda se jedná o aniontové, kationtové či neiontové tenzidy, protože odezva polarografu je více závislá na hmotnostní koncentraci než na molární. Pokud nejsou tenzidy schopny reagovat na klasickou polarografickou reakci, je možné je převést na reduktivní deriváty, které jsou touto reakcí prokazatelné. Převedení se provádí například nitratací analytického vzorku [28].

#### **2.3.5. Elektroforetické metody**

Elektroforéza je metoda umožňující rozlišení druhů tenzidů ve vzorku vody.

#### **2.3.5.1. Princip elektroforézy**

Elektroforéza je separační metoda analytické chemie využívající k dělení látek jejich různou pohyblivost v elektrickém poli. Na základě různé elektroforetické mobility se po zapojení stejnosměrného napětí separují různě nabitě ionty k opačně nabitým elektrodám [26].

#### **2.3.5.2. Elektroforetické stanovení tenzidů**

Molekuly nebo vzniklé komplexy tenzidů jsou navzájem odseparovány na základě rozdílně nabitého náboje v působnosti elektrického pole. Při zapojení elektrického napětí se aniontové tenzidy začnou pohybovat ve směru k záporně nabitému konci, kationtové tenzidy migrují ke kladně nabitému konci a neiontové tenzidy se nepohybují [28].

Složitost směsí a skutečnost, že směsi tenzidů jsou bez náboje však vede k nedostatečnému rozlišení píků a vysokým detekčním limitům. Proto se dnes tato metoda téměř v praxi nepoužívá [29].

#### **2.3.6. Nespecifické metody**

V případě, že není specifická analytická metoda určení obsahu a druhů tenzidů ve vodě, lze použít metody, které měří změny vlastností roztoku nebo obsah organických látek. Tyto metody jsou založeny na sledování biologického rozkladu tenzidů a jejich meziproductů (viz. biodegradabilita tenzidů). Jde například o měření povrchového napětí vzorku vody, sledování chemické spotřeby kyslíku (CHSK), určení celkového organického kyslíku (TOC) nebo různé nespirometrické metody [15].

#### **2.3.7. Chromatografické metody**

Chromatografické metody jsou používány především pro detekci jednotlivých tenzidů.

##### **2.3.7.1. Princip chromatografie**

Chromatografie je souhrnný termín pro skupinu fyzikálně chemických separačních metod používaných v analytické chemii k dělení látek na základě různé afinity složek směsi k mobilní a stacionární fázi [25].

Chromatografie se dělí na různé typy buď podle fází nebo podmínek:

- podle stacionární fáze (sloupcová, papírová, chromatografie na tenké vrstvě)
- podle mobilní fáze (plynová, fluidní, kapalinová, plazmová)
- podle povahy stacionární fáze (absorpční, iontová, gelová, afinitní, rozdělovací chromatografie)
- podle podmínek (gradientová, izokratická)

Při chromatografickém stanovení tenzidů se využívá plynové chromatografie, kapalinové (zejména vysokoúčinné kapalinové) chromatografie, rovinné (planární) chromatografie a chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu [25].

#### **2.3.7.2. Plynová chromatografie**

Je účinná metoda detekce neiontových tenzidů. Její nevýhodou jsou vysoké požadavky na dostatečnou těkavost analyzovaných sloučenin a překrývání píků homologů a oligomerů, což vede k nesnadnému rozlišení výsledků a nepřesnostem [15].

Neiontové tenzidy s nízkým stupněm ethoxylace lze stanovit přímo díky jejich vyšší těkavosti. Vysoce ethoxylované tenzidy musí být nejprve převedeny na více těkavé deriváty jako jsou např. acetáty, methylestery atd. Detekce se nejčastěji provádí plamenově ionizačním detektorem, popřípadě využitím hmotnostní spektrometrie [15].

Další možností stanovení neiontových ethoxylátů je rozštěpení molekuly pomocí HBr. Vzniklé alkylbromidy se separují plynovou chromatografií nezávisle na délce uhlovodíkového řetězce. Detekce je prováděna pomocí detektoru elektronového záchytu, popřípadě plamenovým ionizačním detektorem [15].

#### **2.3.7.3. Kapalinová chromatografie**

Kapalinová chromatografie je metoda využívaná pro identifikaci neiontových tenzidů. Výhodou této metody je možnost zkoncentrování sledované složky a díky programovatelnému složení eluentu (gradientové eluce) lze provést separaci jednotlivých složek. Kapalinová chromatografie umožňuje získat informace o rozložení délek řetězců neiontových tenzidů ve vzorku [15].

Velmi rozšířeným druhem chromatografie při stanovování neiontových tenzidů je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Při HPLC se používají užší kolony, jemnější média, přesné vysokotlaké pumpy programovatelné na kontinuální a regulovatelnou změnu složení eluentu, detektory a zapisovače pro okamžité sledování vymývací kapaliny vystupující z kolony [27].

Nejpoužívanější detektory jsou založeny na měření indexu lomu, UV absorpance nebo fluorescence vystupujícího proudu. Nevýhodou použitých detektorů je, že refraktometrický detektor je sice univerzální, ale za to málo citlivý, UV detektor lze použít pouze pro identifikaci sloučenin absorbujících záření v UV oblasti spektra a fluorescenční detektor detekuje pouze látky, které dokáží vyzařovat fluorescenční záření [30].

Velice často se kapalinová chromatografie pojí s hmotnostní spektrometrií, která umožňuje identifikaci jednotlivých oligomerů a homologů [15].

#### **2.3.7.4. Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu**

Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu spojuje výhody stanovení tenzidů HPLC a plynové chromatografie. Jedná se o separaci analytů v běžné koloně HPLC za využití mobilní fáze, kterou je v tomto případě plyn v nadkritickém stavu. Hlavní výhodou tohoto postupu je, že není potřeba látky nijak upravovat, pokud mají nedostatečnou těkavost, na rozdíl od plynové chromatografie. Jako detektor se nejčastěji používá plamenově ionizační detektor [29].

#### **2.3.7.5. Rovinná (planární) chromatografie**

Pro stanovení neiontových tenzidů lze využít i techniku tenkovrstvé chromatografie, kvantitativní vyhodnocování této metody ovšem nese jisté nevýhody. Zkoncentrované vzorky ve vhodném rozpouštědle jsou nanášeny na jeden konec chromatografického média, kde jsou vysušeny. Při použití této techniky velmi závisí na vhodné volbě složení vyvíjecího činidla k materiálu desek a způsobu detekce (vizualizace skvrn). Jako vyvíjecí činidlo se nejčastěji používají různé směsy vody a organického rozpouštědla (voda – ethylacetát – kyselina octová, voda – butanol, voda – methanol – chloroform, apod), na materiál desek se nejčastěji používá silikagel nebo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a pro vizualizaci skvrn se používá Dragendorffovo činidlo, páry jodu nebo modernější techniky jako například autoradiografie [15].

## 2.4. Jednotlivá stanovení tenzidů ve vodách

### 2.4.1. Fotometrická stanovení

#### 2.4.1.1. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří – rozhodčí metoda

Jde o nejdéle používanou metodu pro sumární stanovení aniontových tenzidů. Přestože se nejedná o nejpřesnější metodu stanovení, ale výsledky jsou jen orientační, je tato metoda uvedena jako ČSN EN 903 (75 7534) [18].

##### Princip stanovení:

Principem metody je reakce aniontového tenzidu s methylenovou modří za tvorby barevného iontového páru extrahovaného do trichlormethanu [7].

Sulfatované a sulfonované aniontové tenzidy tvoří s kationtovým barvivem ve vodném prostředí iontový asociál s poměrem molekul 1:1. Základem pro fotometrické stanovení je stálost barevného komplexu a jeho snadná extrahovatelnost do organického rozpouštědla [18].

Intenzita zabarvení vzniklého asociálu je závislá na struktuře stanovovaného tenzidu a na jeho zastoupení ve vzorku. Výsledky stanovení závisí na vhodné volbě standardu, nejčastěji se používá buď dodecylsulfát sodný, nebo dodecylbenzensulfonan sodný [2].

Při stanovení může docházet k chybám, které jsou buď pozitivní nebo negativní.

- *Pozitivní chyba* může být způsobena přítomností organických sulfátů a sulfonanů, karboxylátů, fenolů a jiných organických iontů, zejména dusičnany, kyanidy, sulfidy apod., které reagují s methylenovou modří a jsou snadno rozpustné v trichlormethanu, čímž zvyšují výsledky stanovení.
- *Negativní chybu* způsobují kationtové tenzidy, které jsou spolu s aniontovými obsaženy ve vodě a namísto methylenové modří reagují s aniontovými tenzidy za vzniku asociálů, a bílkoviny reagující s aniontovými tenzidy za vzniku sloučenin, které již s methylenovou modří nereagují [18].

Absorbance se měří při 650 nm na spektrofotometru [18].

##### Vyjádření výsledků:

Pro výpočet koncentrace aniontových tenzidů po fotometrickém stanovení se vypočítá ze vzorce:

$$X = \frac{2 \cdot c \cdot V_2}{V_1},$$



kde  $c_{\dots}$  je koncentrace zvoleného standardu (dodecylsulfát sodný), určený z kalibrační závislosti [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]

$V_2\ldots$  je konečný objem trichlormethanového extraktu [ml]

$V_1\ldots$  je objem vzorku vody na počátku práce [ml]

Výsledky stanovení jsou udány v  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  užitého standardu MBAS (methylene blue active substance) a zaokrouhlují se na dvě platné číslice [18].

Nevýhodou této metody je nejednotnost preparátů methylenové modři a její snadná oxidovatelnost v alkalickém prostředí spojená s demethylací. Pro srovnávání hodnot v mezinárodním měřítku byly vytvořeny přepočtové koeficienty, které jsou uvedeny v normě ČSN EN 903 (75 7534) z důvodu problému unifikace jednoho standardu pro jeden druh tenzidů [7].

#### **2.4.1.2. Stanovení aniontových tenzidů alternativní metodou k metodě stanovení methylenovou modří**

Tato metoda byla vyvinuta pro stanovení tenzidů ve všech druzích vod (odpadní, povrchové, pitné) bez použití toxického trichlormethanu a pro srovnání hodnot se stanovením pomocí methylenové moře [19].

##### **Princip stanovení:**

Metoda je založená na reakci aniontových a kationtových tenzidů za vzniku iontového páru vhodného k fotometrickému stanovení [19].

Vzorek aniontových tenzidů je titrován odměrným roztokem kationtového tenzidu (didodecyldimethylamonium bromid – DDABr). Po dosažení bodu ekvivalence indikovaného barvivem Coomassie Brilliant Blue G vzniká stabilní iontový pár, jehož zbarvení závisí na koncentraci přítomných tenzidů. Absorbance se měří pomocí spektrofotometru [19].

##### **Vyjádření výsledků:**

Koncentrace aniontových tenzidů ve vzorku se určí z rovnice:

$$m_s^* - m_s = \beta_A \cdot m_A,$$

kde  $m_s\ldots$  je množství didodecyldimethylamonium bromidu v nepřítomnosti aniontových tenzidů [mg]

$m_s^*\ldots$  je množství DDABr v přítomnosti aniontových tenzidů [mg]

$m_A\ldots$  je koncentrace analytu [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]

$\beta_A\ldots$  je vazebný stupeň didodecyldimethylamonium bromid – aniontový tenzid

Hodnoty  $m_s$  a  $m_s^*$  jsou vypočítány ze spotřeby odměrného roztoku DDABr na titraci vzorků za nepřítomnosti ( $V_s$ ) a přítomnosti ( $V_s^*$ ) aniontových tenzidů [19].

#### **2.4.1.3. Stanovení kationtových tenzidů s bromfenolovou modří**

Metoda stanovení kationtových tenzidů ve vodách založená na tvorbě barevných iontových párů s aniontovým barvivem. Při výskytu aniontových tenzidů společně s kationtovými je nejprve třeba izolovat kationtové tenzidy ze vzorku (k separaci se využívají měniče iontů), aby bylo možné stanovit kationtové tenzidy spektrofotometricky [20].

##### **Princip stanovení:**

Kationtové tenzidy tvoří v kyselém vodném prostředí barevný iontový pár s aniontovým barvivem bromfenolovou modří. Tento žlutě zbarvený komplex je snadno extrahovatelný do trichlormethanu, zatímco nezreagované barvivo zůstává rozpuštěno ve vodném roztoku. Intenzita zabarvení trichlormethanového extraktu je úměrná koncentraci stanovovaného kationtového tenzidu [7].

Absorbance se měří na spektrofotometru při 416 nm proti trichlormethanu [20].

##### **Vyjádření výsledků:**

Výsledná koncentrace kationtových tenzidů se vypočítá z kalibrační křivky stanovení. Rušivý vliv na stanovení mají chloridové ionty v koncentraci vyšší než  $300 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a dusičnany v koncentraci vyšší než  $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Negativní chybu způsobují aniontové tenzidy, které namísto bromfenolové modře reagují a kationtovými tenzidy za vzniku komplexů, které nejsou fotometricky prokazatelné [20].

#### **2.4.1.4. Stanovení kationtových tenzidů s disulfinovou modří**

Metoda odpovídá stanovení bromfenolovou modří s použitím disulfinové modře jako standardu. Kationtové tenzidy tvoří s disulfinovou modří modře zbarvený komplex měřitelný při vlnové délce 625 nm [20].

Tato metoda se využívá pro stanovování kationtových tenzidů v relativně čistých vodách. Bez předchozí úpravy vzorku lze analýzou stanovit kationtové tenzidy o koncentraci odpovídající  $0,15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  až  $2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  standardu [20].

Oproti stanovení kationtových tenzidů s bromfenolovou modří je tato metoda lépe reprodukovatelná a má větší citlivost, bohužel je také více citlivá na rušivé vlivy kationtových tenzidů [7].

Pro stanovení kationtových tenzidů ve vodách s vyšším obsahem aniontových tenzidů se tyto metody nepoužívají z důvodu složitého procesu úpravy vzorku před vlastním stanovením (separace kationtových tenzidů) [7].

#### **2.4.1.5. Stanovení neiontových tenzidů s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným**

Metoda založená na tvorbě barevného komplexu tenzidu s barvivem.

##### **Princip stanovení:**

Neiontové tenzidy se v přítomnosti thiokyanatanu amonného a dusičnanu kobaltnatého srážejí se vzniklým anionem  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  za vzniku modrého komplexu, který je snadno extrahovatelný do organického rozpouštědla [15].

Uvedené stanovení ruší přítomnost některých látek ve vzorku (bílkoviny a jejich štěpné produkty, kationtové tenzidy atd.), z tohoto důvodu nelze provést přímé stanovení neiontových tenzidů, ale je potřeba vzorek předupravit a neiontové tenzidy z vody izolovat. Pro separaci neiontových tenzidů jsou vypracovány postupy založené na absorpční bublinové separaci v systému kapalina-kapalina (solvent sublation) a extrakční postupy [7].

Při absorpční bublinové separaci v systému kapalina-kapalina dochází k absorpci tenzidů na povrch bublinek plynu, který je transportován na mezifázovou vrstvu vody a organického rozpouštědla, ve kterém se následně tenzid rozpouští a tím se zakoncentruje ze vzorku vody. Tato metoda je celosvětově uznávaná jako norma ISO 7875-2 [31].

Pro oddělení aniontových a kationtových tenzidů od neiontových ze vzorku vody se používají měniče iontů [7].

Po rozpuštění barevného komplexu tenzid-rozpouštědlo je měřena jeho absorbance při vhodné vlnové délce (1,2-dichlorethan 620 nm, UV 318 nm – větší citlivost) [15].

##### **Vyjádření výsledků:**

Výsledky stanovení se vyjadřují jako CTAS (kobalt thiocyanate active substance) a udávají se v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  použitého standardu [7].

Nevýhodou je pracná a časově náročná separace neiontových tenzidů ze vzorku, ať už absorpční bublinovou separací ze systému kapalina-kapalina nebo extrakčními postupy [7].

## 2.4.2. Odměrná stanovení

### 2.4.2.1. Odměrné stanovení aniontových tenzidů dvoufázovou titrací

Nejčastější odměrnou metodou používanou pro analýzu tenzidů je dvoufázová titrace v systému voda-organické rozpouštědlo.

#### Princip metody:

Princip odměrného stanovení aniontových tenzidů dvoufázovou titrací je založen na reakci aniontového tenzidu obsaženého ve vzorku vody s odměrným roztokem kationtového tenzidu. Při reakci vzniká iontový pár, který je snadno extrahovatelný do organické fáze (trichlormethanu). Jako indikátor bodu ekvivalence se používá směsný indikátor bromid dimidia a disulfinová modř, nebo methylenová modř [21].

#### Vyjádření výsledků:

Koncentrace aniontových tenzidů ve vzorku se vypočítá ze vztahu:

$$X = \frac{a \cdot c \cdot 288,4 \cdot 1000}{V},$$

kde  $a$ ... je spotřeba odměrného roztoku [ml]

$c$ ... je koncentrace odměrného roztoku [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]

$V$ ... je objem vzorku odebraný na titraci [ml]

Výsledná koncentrace stanovovaných tenzidů se vyjádří v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  [21].

Metoda se používá pro stanovení vyšších koncentrací aniontových tenzidů ve vodách (koncentrace vyšší jak  $3,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a ruší ji pouze přítomnost kationtových tenzidů, které způsobují negativní chybu [21].

### 2.4.1.6. Stanovení neiontových tenzidů s tetrajodobismutitanem draselným (Dragendorffovým činidlem)

Metoda stanovení neiontových tenzidů Dragendorffovým činidlem je použita v mezinárodní normě ISO 7875-2 a používána především v Evropě [7].

Vzorek se před vlastním stanovením neiontových tenzidů musí upravit, tzn. musí se ze vzorku odseparovat stanovované tenzidy (např. absorpční bublinovou separací).

### Princip stanovení:

Neiontové tenzidy se sráží Dragendorffovým činidlem (směs tetrajodobismutitanu draselného, chloridu vápenatého a kyseliny octové) a vzniklá sraženina se oddělí a rozpustí ve vinanu amonném. Obsah bismutu se stanoví potenciometrickou titrací odměrným roztokem pyrrolidinu-1-yl dithiokarboxylanu sodného. Zjištěná koncentrace je ekvivalentní koncentrací stanovovaných tenzidů [22].

Pro stanovení koncentrace bismutu existuje více alternativních metod, např. atomová absorpce a spektrofotometrie v UV oblasti spektra [22].

### Vyjádření výsledků:

Hmotnostní koncentrace stanovovaných tenzidů se vypočítá z rovnice:

$$X = \frac{(V_3 - V_4) \cdot t \cdot f}{V_0},$$

kde  $V_0$ ... je objem vzorku [ml]

$V_3$ ... je spotřeba odměrného roztoku na titraci vzorku [ml]

$V_4$ ... je spotřeba odměrného roztoku na slepé stanovení [ml]

$t$ ... je faktor roztoku pyrrolidin-1-yl dithiokarboxylanu sodného

$f$ ... je přepočítávací faktor ( $54 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Výsledky koncentrace jsou vyjádřeny jako BiAS (bismuth active substance) a udávají se v  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  použitého standardu [22].

Tato metoda stanovení je vhodná pro stanovení neiontových tenzidů v odpadních vodách z průmyslu a v čistírnách odpadních vod. Ke stanovení je potřeba velkého objemu vzorku (až 5 l), protože mez detekce stanovení je  $0,05 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  při zpracování 1 l vzorku [22].

Rušivý vliv na stanovení mají především kationtové tenzidy, které reagují s činidlem a tím způsobují pozitivní chybu [22].

### 3. ZÁVĚR

Přítomnost tenzidů v přírodní vodě indikuje její znečištění vodou odpadní. Obtížnost stanovení obsahu tenzidů v povrchové ale i pitné a odpadní vodě je spojena s vývojem nových přípravků s obsahem tenzidů s mnohdy složitou molekulární strukturou, které se v domácnostech a průmyslu používají k mytí, praní, dispergaci apod. V souvislosti se složitostí jednotlivých struktur tenzidů je velice obtížné stanovit zastoupení skupin a druhů tenzidů ve vodě. Většina analytických postupů pro stanovení tenzidů ve vodách umožňuje stanovit obsah skupiny tenzidů a stanovení je zatíženo značnými chybami, které způsobují některé látky přítomné ve vodě.

Z metod, které jsou popsány výše, se ke stanovení tenzidů ve všech druzích vod nejčastěji používají fotometrická stanovení, která umožňují stanovit celkové množství skupiny tenzidů. Fotometrické metody jsou běžně používány pro stanovení tenzidů ve vodách po celém světě a postupy jsou jednotně popsány v normách. Citlivost metody je závislá na vhodné volbě standardu, který se použije. Pro běžnou potřebu není nutné znát obsah jednotlivých druhů tenzidů. K určení jednotlivých druhů tenzidů je potřeba použít další specifické metody, kterými je možné rozlišit strukturu daného tenzidu. V praxi jsou taková stanovení náročná na provedení a drahá, proto se často nepoužívají.

Největší zastoupení má v odpadní vodě skupina neiontových tenzidů, proto se jejich stanovení věnuje největší pozornost. Je vyvinuto několik metod, které umožňují stanovení obsahu neiontových tenzidů ve vodě, v normě ISO 7875-2 jsou popsány postupy založené na fotometrickém stanovení s tetrathiokyanatokobaltnatanem amonným a odměrné stanovení s Dragendorffovým činidlem. Další skupinou tenzidů, jejichž stanovení je popsáno v normě jsou aniontové tenzidy. Pro stanovení aniontových tenzidů je dána norma ČSN EN 903 (75 7534): Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří – rozhodčí metoda.

Fotometrické metody jsou vhodné pro jejich snadné provedení, možnou reprodukovatelnost a unifikaci. K nedostatkům patří především rušivý vliv některých látek obsažených ve vzorku vody, které způsobují chyby stanovení.

Odměrná stanovení jsou vhodná při vysoké koncentraci obsahu tenzidů a při možnosti odběru velkého objemu vzorku.

Elektroforetické a chromatografické metody slouží k rozpoznání struktury tenzidu a ke stanovení zastoupení jednotlivých druhů tenzidů ve vzorku.

#### 4. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PITTER, P.: *Hydrochemie*. 3. přepr. vyd. Praha : VŠCHT Praha, 1999. 580 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [2] PITTER, P.: *Hydrochemie*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1990. 565 s.
- [3] ŠMIDRKAL, J.: Tenzidy a detergenty dnes. *Chem. Listy* [online]. 1999 [cit. 20. 4. 2009]. Dostupné na [www. http://chemicke-listy.vscht.cz](http://chemicke-listy.vscht.cz)
- [4] KIZLINK, J.: *Technologie chemických látek II*. 1 vyd. Brno: VUT, 2001. 209-421 s. ISBN 80-214-2013-8
- [5] Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a změně některých zákonů (vodní zákon). *Sbírka zákonů*, 2004, č. 7, s. 338 – 356.
- [6] STRNADOVÁ, N.: *Technologie vody I*. 2. přepr. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7
- [7] HORÁKOVÁ, M., *Analytika vody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2000. 283 s. ISBN 80-7080-391-6
- [8] ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. Brno: VUT, 1998. 65 s. ISBN 80-214-1257-7
- [9] BLAŽEJ, A. a kol.: *Tenzidy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 481 s.
- [10] POPL, M.: *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přepr. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1999 218 s. ISBN 80-7080-336-3
- [11] Vyhláška Ministerstva Zdravotnictví č. 376/2000 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly. *Sbírka zákonů*, 2000. č. 103, s. 4879-4891.
- [12] Vyhláška Ministerstva Zdravotnictví č. 292/1997 Sb. a č. 241/1998 Sb., o požadavcích na zdravotní nezávadnost balených voda o způsobu jejich úpravy. *Sbírka zákonů*, 1997, 1998. č. 98, s. 5410-5418. č. 83, s. 7639.
- [13] Chemistry and technology of surfactants /Oxford :Blackwell Publishing, 2006. 315 s. ISBN 1-4051-2696-5
- [14] ČSN 78 7143: 1992. Jakost vod – Jakost vody pro závlahu. 05. 1992
- [15] JANDOVÁ, J., SCHEJBAL, P.: Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chem. Listy* [online]. 2001 [cit. 20. 4. 2009]. Dostupné na [www. http://chemicke-listy.vscht.cz](http://chemicke-listy.vscht.cz)
- [16] AMBROŽOVÁ, J., BEZDĚKOVÁ, E., LOUČKOVÁ, P., NEKOVÁŘOVÁ, J., KARÁSKOVÁ, M., RAKUŠAN, J., ČERNÝ, J., KOŘÍNKOVÁ, R., 2005: *Sborník konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí“*, Vodňany, 29.-31.8.2005. ISBN 80-85887-55-6

- [17] GARCIA, M. T. , et al. Biodegradability and toxicity of sulphonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Web of science* [online]. 2009, vol. 43 [cit. 2009-04-20], s. 295-302. Dostupný z WWW: <<http://apps.isiknowledge.com>>. ISSN 0043-1354.
- [18] ČSN EN 903 (75 7534): 1996. Jakost vod. Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS). (ISO 7875-1:1984, modifikovaná). 06. 1996.
- [19] PEDRAZA, A., et al. Assessment of the surfactant-dye binding degree method as an alternative to the methylene blue method for the determination of anionic surfactants in aqueous environmental samples. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2007, vol. 588, is. 2 [cit. 2009-04-20], s. 252-260. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>. ISSN 0003-2670
- [20] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE,P.,GRÜNWALD, A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1986. 392 s.
- [21] KALAVSKÁ, D., HOLOUBEK, I.: *Analýza vod*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1989. 264 s. ISBN 80-05-00065-0.
- [22] ČSN ISO 7875-2 (75 7535): 1996. Jakost vod. Stanovení neiontových PAL Dragendorffovým činidlem. (ISO 7875-2:1984, modifikovaná). 02. 1996.
- [23] ČERNOHORSKÝ, T., JANDERA, P.: *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Universita Pardubice, 1997. 218 s. ISBN 80-7194-114
- [24] GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z.: *Analytická chémia*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1987. 744 s.
- [25] KELLNER, R., MERMET, J.-M., OTTO, M., WIDMER, H. M.: *Analytical Chemistry*. New York: Wiley-VCH, 1998. 916 s. ISBN 3-527-28881-3
- [26] HEYROVSKÝ, J., KŮTA, J.: *Základy polarografie*. 1. vyd. Praha: NČSAV, 1962
- [27] HIGSON, S.: *Analytical chemistry*. Oxford :Oxford University Press, 2005. 453 s. ISBN 0-19-850289-3
- [28] SWISHER, R. D.: *Surfactant biodegradation*. 2. vyd. New York : Marcel Dekker, 1987. 1085 s. NY 10016
- [29] VOGT, C., HEINIG, K.: Trace analysis of surfactants using chromatographic and electrophoretic techniques. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* [online]. 1999, vol. 363, no. 7 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com/>>. ISSN 1432-1130.
- [30] CRETIER, G., PODEVIN, C., ROCCA, J.-L. Analysis of aliphatic alcohol ethoxylates in terms of alkyl and ethylene oxide chain lengths by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection. *Journal of Chromatography A* [online]. 2000, vol. 874, is. 2 [cit. 2009-04-20], s. 305-310. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com>>. ISSN 0021-9673



- [31] LAWRENCE , K. W. Adsorptive Bubble Separation and Dispersed Air Flotation . *Advanced Physicochemical Treatment Processes* [online]. 2006, vol. 1002, no. 4 [cit. 2009-04-20], s. 81-122. Dostupný z WWW: <<http://www.springerlink.com/>>. ISSN 978-1-59745-0
- [32] Nařízení vlády ČR č. 82/1999 Sb., ze dne 22. března 1999, kterým se stanoví ukazatele a hodnoty přípustného stupně znečištění vod. *Sbírka zákonů*, 1999 č. 30, s. 2313-2328.
- [33] Žáček, Ladislav: *Hydrochemie*. 1. vyd. Brno VUT, 1998. 80 s. ISBN 80-214-1167-8
- [34] *Science in the box : Natural and Synthetic Surfactants Which one is better?* [online]. GENEVA : The Procter & Gamble Company, October 23rd 2003 , 2005 [cit. 2009-04-20]. Dostupný z WWW: <[www.scienceinthebox.com](http://www.scienceinthebox.com)>

## 5. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ČR – Česká republika

ČSN – Česká státní norma

PAL – povrchově aktivní látky

LAS – alkylbenzensulfonany s lineárními řetězci

UV - ultrafialová

CHSK – chemická spotřeba kyslíku

TOC – celkový organický uhlík

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

MBAS - methylene blue active substance

DDABr - didodecyldimethylamonium bromid

CTAS - kobalt thiocyanate active substance

BiAS - bismuth active substance